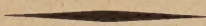


Über die optische Wirkung der Vinylengruppe in unsymmetrischen Furanmethinen

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel
vorgelegt von
Pierre Hegersweiler
aus Basel

Basel 1951
Buchdruckerei Karl Schahl, Lörrach-Stetten

Über die optische Wirkung der Vinylengruppe in unsymmetrischen Furanmethinen



Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel
vorgelegt von
Pierre Hegersweiler
aus Basel

Basel 1951
Buchdruckerei Karl Schahl, Lörrach-Stetten.

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Professoren
Dr. R. Wizinger und Dr. T. Reichstein.

Basel, den 12. Juli 1949.

Prof. Dr. Max Geiger-Huber
Dekan.



Herrn Pierre Hegersweiler wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 12. Juli 1949 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 12. Juli 1949 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

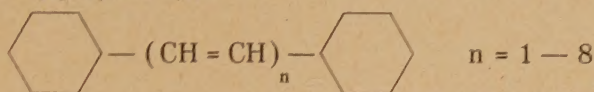
Über die optische Wirkung der Vinylengruppe
in unsymmetrischen Furanmethinen

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Theoretischer Teil

In der von R. Kuhn und Mitarbeitern dargestellten homologen Reihe der Diphenylpolyene (1)



bewirkt die Kettenverlängerung um je eine Vinylengruppe folgende Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums (2):

n	1	2	3	4	5	6	7
Abs. max. in $m\mu$	319	352	377	404	424	445	465
Differenz	33	25	27	20	21	20	

Es zeigt sich also, daß mit zunehmender Zahl der Aethylenbindungen der bathochrome Effekt abnimmt. Diese Konvergenz wird besonders deutlich an den in neuerer Zeit noch synthetisierten höheren Gliedern dieser Reihe ($n = 8, 11, 15$). Der farbvertiefende Effekt einer Doppelbindung sinkt im Durchschnitt beim Übergang von $n = 8$ nach $n = 11$ auf $13 m\mu$, von $n = 11$ nach $n = 15$ auf rund $9 m\mu$.

Das gleiche gilt für weitere Reihen von Polyenen, bei denen die Kette der konjugierten Doppelbindungen nicht mehr durch Phenyle, sondern durch andersartige Reste (z. B. CH_3 und CH_3, CH_3 und CHO, COOH und COOH usw.) ihren Abschluß findet (3).

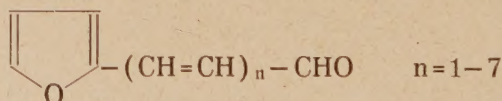
Ganz andere Verhältnisse herrschen bei den sogenannten symmetrischen Cyaninfarbstoffen. Hier erreicht die Wirkung der Doppelbindung wesentlich höhere Werte, nämlich rund $100 m\mu$. Mit Ausnahme des ersten Gliedes, bei welchem der Vinylensprung meist noch größer ist (bis $150 m\mu$), konnte eine Konvergenz bis jetzt nicht festgestellt werden:

n	0	1	2	3	4	5
Abs. max. in $m\mu$	420	570	670	770	870	970
Differenz		150	100	100	100	100

Nun besteht zwischen den Polyenen und den Cyaninen ein sehr beachtlicher Unterschied im Aufbau. In den zuerst erwähnten Reihen befinden sich an den Enden der Vinylenkette nur schwach bis mäßig polarisierende Gruppen. In den Cyaninfarbstoffen dagegen wirken die sehr erheblich basizitätsverstärkenden Auxochrome (Elektronendonatoren) $-N(C_2H_5)-$, $-S-$ u. ä. und das äußerst stark acidifizierende Carbenium-C-atom (4) (Chromophor, Elektronenacceptor) auf das konjugierte System ein. Unter Mitbeteiligung der unbesetzten Elektronen der Auxochrome findet ein Ausgleich der Elektronendichte statt. Die Elektronen fließen durch das ganze Doppelbindungssystem hin und her, wobei verschiedene extreme Verteilungsmöglichkeiten gegeben sind. Bei den Verbindungen vom Typus der Diphenylpolyene hingegen wirken die Substituenten an den Kettenenden nicht stark genug, um eine solche an metallische Leitfähigkeit grenzende Elektronenbeweglichkeit hervorzurufen.

Diphenylpolyene und symmetrische Cyanine stellen die beiden extremen Möglichkeiten dar. Noch so gut wie gar nicht untersucht ist das große Zwischengebiet der Verbindungen, in denen mittelstarke Auxochrome und Chromophore auf die Polyenkette einwirken. Es fehlten bisher einfache, übersichtliche Reihen. Die Synthese einiger solcher Reihen ist die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung.

Zu diesem Zwecke sollten die von J. Schmitt dargestellten ω -Furylpolyenaldehyde (5)

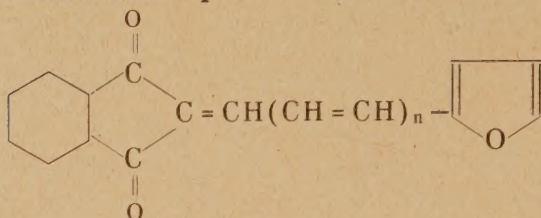


mit Verbindungen kondensiert werden, welche eine reaktionsfähige Methyl- bzw. Methylengruppe enthalten. Hierzu gehören zum Beispiel folgende Verbindungen, welche in dieser Arbeit als Reaktionskomponente verwendet wurden:

Oxythionaphten, Indandion, Bindon, Rhodaninsäure, Phenylmethylpyrazolon, mehrere sogenannte „Methylcycloammoniumsalze“ (Salze des Methylbenzoxazols, -benzthiazols, -benzselenazols, Chinaldins und Lepidins), sowie das 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat.

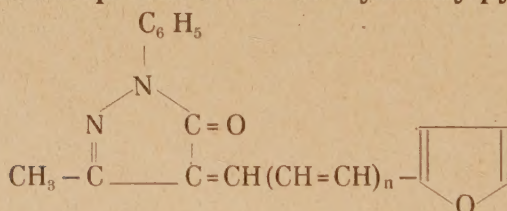
Nur beim Pyryliumsalz gelang es, eine lückenlose Reihe von acht aufeinanderfolgenden vinylenhomologen Gliedern darzustellen. In den andern Fällen war dies nicht möglich. Entweder trat

Kondensationsprodukte mit Indandion:



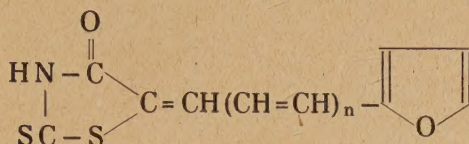
n = 0	I. gelb	n = 3	I. braunviolett
	II. 200,5—201°		II. 172—173°
	III. blaßgelb		III. orangerot
	IV. 385 m μ		IV. 487 m μ
n = 1	I. orange	n = 4	I. violett
	II. 174,5—175,5°		II. 200—201°
	III. gelb		III. bordeauxrot
	IV. 425 m μ		IV. 510 m μ
n = 2	I. violettrot	n = 5	I. violett
	II. 194—195°		II. 216,5—217,5°
	III. orange		III. violettrot
	IV. 460 m μ		IV. 528 m μ

Kondensationsprodukte mit Phenylmethylpyrazolon:



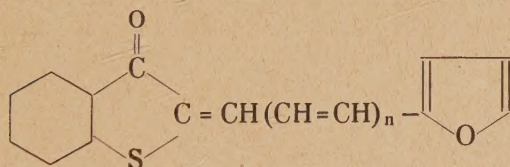
n = 0	I. rotbraun	n = 3	I. violett
	II. 114—115,5°		II. 160,5—161,5°
	III. gelborange-orange		III. orangerot
	IV. 359 m μ		IV. 468 m μ
n = 1	I. violettrot	n = 4	I. violett
	II. 140—141°		II. 179,5—180,5°
	III. helles rotorange		III. scharlachrot
	IV. 401 m μ		IV. 489 m μ
n = 2	I. violett	n = 5	I. violett
	II. 146—146,5°		II. 197—198°
	III. rotorange		III. rot-violettrot
	IV. 437 m μ		IV. 505 m μ

Kondensationsprodukte mit Rhodaninsäure:



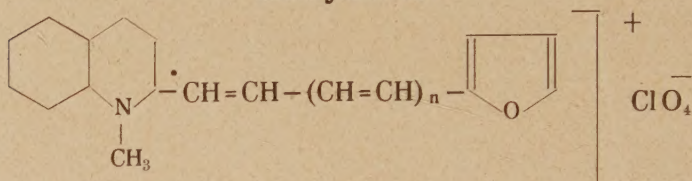
n = 0	I. ockergelb II. 225—226° III. blaßgelb IV. 398 mμ	n = 3	I. braunviolett II. 245—246° III. orange-rotorange IV. 465 mμ
n = 1	I. rotbraun II. 236—237° III. gelb IV. 422 mμ	n = 4	I. braunviolett II. 250—251° III. rotorange-orangerot IV. 482 mμ
n = 2	I. violett II. 237—238° III. gelborange-orange IV. 446 mμ		

Kondensationsprodukte mit Oxythionaphten:



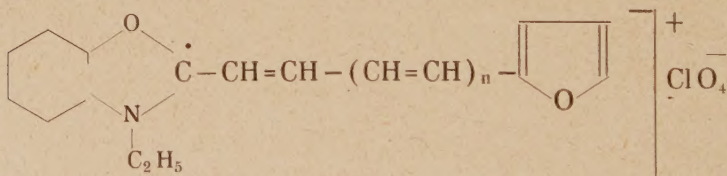
n = 0	I. grüngelb II. 133—134° III. grüngelb IV. 284, 354, 457 mμ	n = 3	I. rotbraun II. 176,5—177,5° III. orangerot IV. 369 495 mμ
n = 1	I. orange II. 132,5—133,5° III. orange IV. 332, 383, 470 mμ	n = 4	I. braunviolett II. 191,5—193° III. rot (scharlach) IV. 382 507 mμ
n = 2	I. orange II. 165,5—167° III. rotorange IV. 353 483 mμ		

Kondensationsprodukte mit dem N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat:



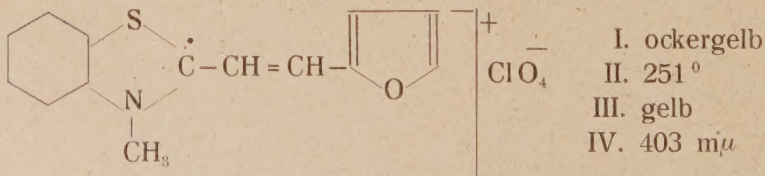
n = 0	I. hellgelbbraun II. 224—225° III. gelb IV. 405 mμ	n = 3	I. braunviolett II. 213,5—215° III. rot IV. 339 500 mμ
n = 1	I. violettbraun II. 206—207,5° III. gelborange IV. 313 442 mμ	n = 4	I. violettbraun II. 216,5—217,5° III. violettrot IV. 360 524 mμ
n = 2	I. braunviolett II. 209—210° III. rotorange IV. 329 473 mμ		

Kondensationsprodukte mit 2-Methylbenzoxazoljodäthylat:



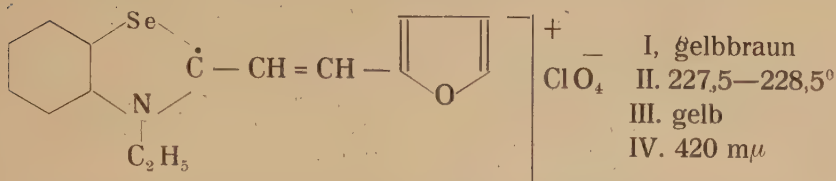
n = 0	I. senfgelb II. 239—239,5° III. blaßgelb IV. 390 mμ	n = 1	I. rotbraun II. 217,5—219° III. orangegelb IV. 430 mμ
-------	--	-------	--

Kondensationsprodukt mit N-Methyl-2-methylbenzthiazol-methylsulfat:

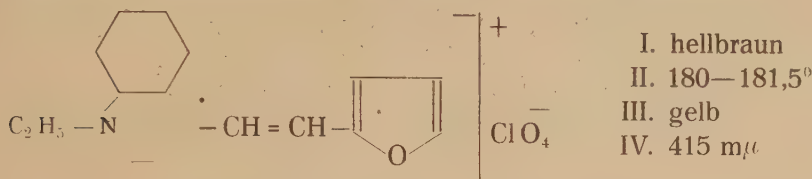


I. ockergelb II. 251° III. gelb IV. 403 mμ

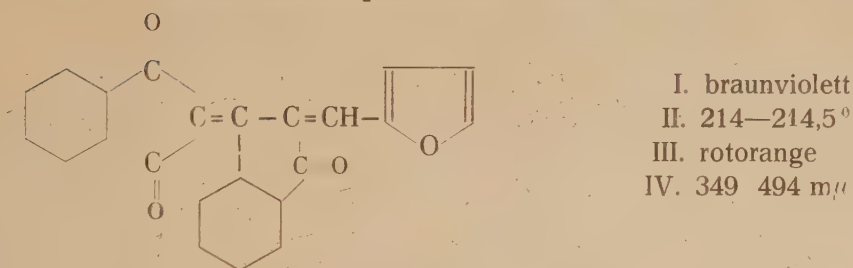
Kondensationsprodukt mit dem 2-Methylbenzselenazoljod- äthylat:



Kondensationsprodukt mit dem Lepidinijodäthylat:

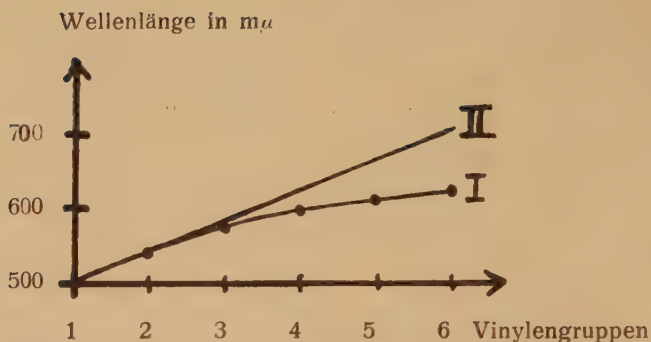


Kondensationsprodukt mit dem Bindon:



Von sämtlichen 41 Kondensationsprodukten wurden die Absorptionsspektren in Eisessig genau ausgemessen. An Hand des so erworbenen Vergleichsmaterials ließen sich folgende Regeln ableiten:

1. Die erhaltenen Verbindungen stehen in ihrem optischen Verhalten dem Typus der Diphenylpolyene noch sehr nahe, d. h. die bathochrome Wirkung der Doppelbindung ist gering, nämlich maximal rund 40 mμ, und reicht somit bei weitem nicht an die 100 mμ der Cyanine heran. Außerdem tritt in allen Reihen Konvergenz auf. Letztere Erscheinung wird durch folgende graphische Darstellung am Beispiel der Pyryliumreihe besonders deutlich veranschaulicht. Kurve I gibt den beobachteten konvergenten Verlauf der Absorptionsmaxima wieder, während durch Kurve II der Verlauf bei linear, d. h. konstant anwachsenden Werten gekennzeichnet wird:



2. Die Konstitution der angewandten passiven Komponenten übt einen dreifachen Einfluß aus. Sie bestimmt

- A. die Lage des Absorptionsmaximums des Anfangsgliedes,
- B. die Größe des ersten Vinylensprunges und
- C. das Ausmaß der Konvergenz.

A. In folgender Tabelle seien die Anfangsglieder, d. h. die Kondensationsprodukte mit Furfurol, nach steigenden Absorptionsmaxima übersichtlich zusammengestellt:

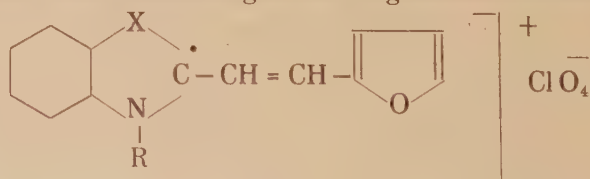
Kondensationsprodukte von Furfurol

mit	Max. in $m\mu$	mit	Max. in $m\mu$
Phenylmethylpyrazolon	359	Lepidiniumsalz	415
Indandion	385	Benzselenazolsalz	420
Benzoxazolsalz	390	Oxythionaphten	457
Rhodaninsäure	398	Bindon	494
Benzthiazolsalz	403	Pyryliumsalz	500
Chinaldiniumsalz	405		

Die Farbstoffe aus dem Pyryliumsalz und dem Bindon weisen die langwelligsten Absorptionsmaxima auf. Beide Komponenten sind also in Bezug auf ihre optische Wirkung als fast gleichwertig anzusehen, was schon verschiedentlich beobachtet wurde.

Der Ersatz der einen Carbonylgruppe im Indandionrest durch eine Schwefelbrücke, wie sie im Oxythionaphten vorliegt, führt zu einem wesentlichen bathochromen Effekt.

Bei der Gegenüberstellung der Farbstoffe aus den „Methylcycloammoniumsalzen“ erkennt man den optischen Einfluß des Ringschlusses durch verschiedene Atome oder Atomgruppen. Wir erhalten bei den Verbindungen der allgemeinen Konstitution:



folgende Reihenfolge nach zunehmender Farbvertiefung:

$X = O, S, CH=CH(CH_3 \text{ in } \alpha), CH=CH(CH_3 \text{ in } \gamma), Se$

Diese Reihenfolge weicht von derjenigen der symmetrischen Cyanine dadurch ab, daß die Selenazolcyanine nur bei etwas längeren Wellen absorbieren als die Thiazolverbindungen und somit vor die Cyanine aus Chinaldinium- und Lepidiniumsalzen zu stehen kommen, während hier das Selenazolsalz tiefer farbig ist als die Lepidiniumverbindung. Diese Unregelmäßigkeit bedarf noch der Aufklärung.

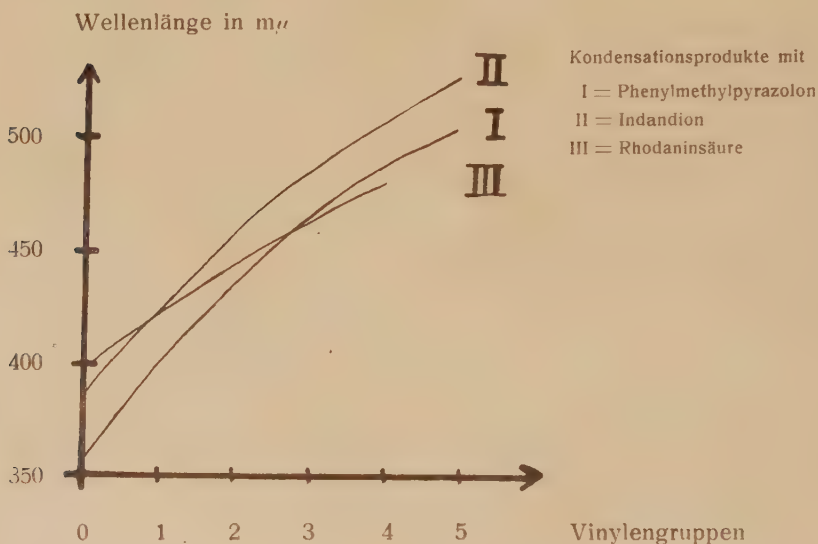
Die Kondensationsprodukte aus unseren Furylpolyenaldehyden sind, wie erwartet, durchwegs tiefer farbig als die entsprechenden von H. Sontag (6) dargestellten Phenylverbindungen und absorbieren bei kürzeren Wellenlängen als die von P. Schölly (7) synthetisierten Methine, in denen der Furankern durch den Dimethylaminophenylrest ersetzt ist. Hingegen wirkt ein Ersatz des Furylrestes durch Anisyl optisch annähernd gleich, wie aus der Arbeit von H. Kölliker (8) hervorgeht.

B. Zwischen der Größe der ersten Vinylverschiebung und des Absorptionsmaximums des Anfangsgliedes besteht keine Parallelität. So beträgt der optische Wert der ersten Vinylengruppe bei den Farbstoffen des Oxythionaphtens am Anfang nur $13 m\mu$, in der Indandion- und Phenylmethylpyrazolonreihe hingegen rund $40 m\mu$, obwohl die Absorptionsmaxima der entsprechenden Grundkörper bei wesentlich kürzeren Wellen liegen.

C. In großen Zügen gilt die Beziehung, daß der Umfang der Konvergenz der Größe des ersten Vinylensprunges proportional ist. Es besteht jedoch keine einfache Proportionalität. Zur Veranschaulichung diene folgende kleine Tabelle:

Kondensationsprodukte mit						
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	
Pryliumsalz	a	40	35	20	15	a = Größe des Vinylensprunges in $m\mu$
	b		5	25	50	
Indandion	a	40	35	27	23	b = absolute Konvergenz in $m\mu$
	b		5	18	35	
Phenylmethylpyrazolon	a	42	36	31	21	n = Anzahl der Vinylengruppen
	b		6	17	38	
Chinaldiniumsalz	a	37	31	27	24	n=1: erster Vinylensprung in $m\mu$
	b		6	16	29	
Rhodaninsäure	a	24	24	19	17	
	b		0	5	12	
Oxythionaphten	a	13	13	12	12	
	b		0	1	2	

So ist in der Reihe der Rhodaninsäure und Oxythionaphtens, wo die erste Vinylenschiebung nur 24 bzw. 13 $m\mu$ beträgt, die Konvergenz auch auffallend gering. Andererseits ist zu beachten, daß in der Porylium- und Indandionreihe, wo der erste Vinylensprung bei beiden 40 $m\mu$ ausmacht, doch deutlich verschiedene Konvergenz vorhanden ist. Daher kommt es, daß im Verlaufe der Kettenverlängerung Überschneidungen der einzelnen Kurven auftreten können, wie es besonders auffällig in folgenden Beispielen hervortritt:



3. Diese Ergebnisse zeigen, wie dringend notwendig es ist, noch weiteres Material zu beschaffen, um das grundlegend wichtige Problem der optischen Wirkung der Doppelbindung in Abhängigkeit von den vorhandenen Substituenten einer Klärung entgegen zu führen.

Experimenteller Teil

Im allgemeinen konnten die neu dargestellten Kondensationsprodukte auf analoge Weise synthetisiert werden:

Der reine Aldehyd wurde in geringem Überschuß mit der Reaktionskomponente in einem geeigneten Lösungsmittel während einer bis zwei Stunden auf dem Wasserbad mit oder ohne Zusatz eines Kondensationsmittels erwärmt. Meistens trat schon nach wenigen Minuten ein deutlicher Farbumschlag auf. Während die nichtsalzartigen Farbstoffe sich oft schon bei Wasserbadtemperatur ausschieden, mußten wir die Carbeniumsalze erst in die schwerer löslichen Perchlorate überführen. Wir fällten sie mit wässriger HClO_4 -Lösung oder besser mit einem Überschuß an NaClO_4 , das in dem betreffenden Lösungsmittel aufgelöst wurde. Die Umkristallisation erfolgte aus den üblichen Lösungsmitteln.

Um den experimentellen Teil nicht durch immer wieder auftretende Wiederholungen unnötig zu belasten, möchten wir im folgenden für die verschiedenen Reihen nur kurz die zur allgemeinen Darstellung verwendeten Lösungsmittel, Kondensationsmittel, Dauer der Erwärmung auf dem Wasserbad und die Umkristallisationslösungsmittel anführen. Sollte die Darstellungsweise in einem bestimmten Falle davon abweichen, so wird dies besonders erwähnt.

Das Aussehen der festen Substanz, der Schmelz- oder Zersetzungspunkt, die Lösungsfarbe und das Absorptionsmaximum in Eisessig können aus der ausführlichen, im theoretischen Teil aufgestellten Tabelle entnommen werden.

Bei der Gleichartigkeit der Darstellungsweise und des Auftyps verzichteten wir darauf, alle Verbindungen analysieren zu lassen, sondern nahmen dies nur bei einem Anfangs- und Endglied jeder Reihe vor. An der Konstitution der übrigen Vinylenhomologen ist den ganzen Eigenschaften nach jedoch nicht zu zweifeln. Besonders beweisend ist der Befund der spektroskopischen Untersuchung. Die Absorptionsbanden verschieben sich innerhalb einer Reihe gesetzmäßig mit steigender Zahl der Doppelbindungen nach längeren Wellen, sodaß aus der Lage der Maxima zweier analysierter Vertreter sich die Maxima der übrigen Glieder derselben Reihe ziemlich genau abschätzen lassen.

Kondensationsprodukte mit dem 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat.

Lösungsmittel: Eisessig.

Kondensationsmittel: Für die ersten zwei Glieder beschleunigt 1 Tropfen konz. HCl die Reaktion wesentlich. Bei den höheren Aldehyden kann ein Zusatz von Säure störend wirken.

Erwärmung: 1 Stunde.

Umkristallisationsmittel: Eisessig.

Analysen:

n=0 (mit Furfurol) $C_{23}H_{17}O_2ClO_4$ Ber.: 65,10% C 4,02% H 8,35% Cl
Gef.: 64,94% C 3,97% H 8,50% Cl

n=5 (mit 11-Furyl- $C_{33}H_{27}O_2ClO_4$ Ber.: 71,40% C 4,90% H
undekapentaenal) Gef.: 71,23% C 5,11% H

Kondensationsprodukte mit Indandion.

Lösungsmittel: Eisessig.

Kondensationsmittel: Wasserfreies Natriumacetat ist nur beim 9-Furylnonatetraenal notwendig.

Erwärmung: 1 Stunde.

Umkristallisationsmittel: Alkohol oder Eisessig.

Analysen:

n=1 (mit Furfuracrolein) $C_{16}H_{10}O_3$ Ber.: 76,78% C 4,00% H
Gef.: 76,95% C 4,10% H

n=4 (mit 9-Furyl- $C_{22}H_{16}O_3$ Ber.: 80,50% C 4,91% H
nonatetraenal) Gef.: 80,63% C 4,80% H

Kondensationsprodukte mit Phenylmethylpyrazolon.

Lösungsmittel: Alkohol; beim 9-Furylnonatetraenal verwendet man am besten ein Gemisch von Alkohol und Eisessig im Verhältnis 2:1; beim 11-Furylundekapentaenal nur Eisessig.

Erwärmung: $\frac{1}{2}$ —1 Stunde.

Umkristallisationsmittel: Alkohol oder Eisessig.

Analysen:

n=1 (mit Furfuracrolein) $C_{17}H_{14}O_2N_2$ Ber.: 73,40% C 5,03% H
Gef.: 73,34% C 5,07% H

n=3 (mit 7-Furyl- $C_{21}H_{18}O_2N_2$ Ber.: 76,35% C 5,46% H
heptatrienal) Gef.: 76,42% C 5,35% H

Kondensationsprodukte mit Rhodaninsäure.

Lösungsmittel: Essigsäureanhydrid; beim 9-Furylnonatetraenal verwendet man am besten ein Gemisch von Eisessig und Pyridin im Verhältnis 3:2.

Kondensationsmittel: Einige Tropfen Pyridin.

Erwärmung: 1—2 Stunden.

Umkristallisationsmittel: Eisessig oder Essigsäureanhydrid.

Analyse:

n=0 (mit Furfurol)	$C_8 H_5 O_2 NS_2$	Ber.: 45,50 % C	2,37 % H
		Gef.: 45,73 % C	2,42 % H
n=4 (mit 9-Furyl-nonatetraenal)	$C_{16} H_{13} O_2 NS_2$	Ber.: 60,90 % C	4,15 % H
		Gef.: 60,95 % C	4,22 % H

Kondensationsprodukte mit Oxythionaphten.

Lösungsmittel: Alkohol; beim 9-Furylnonatetraenal verwendet man am besten ein Gemisch von Eisessig, Alkohol und Pyridin im Verhältnis 3,5:8:1 und erwärmt 2 Stunden lang.

Kondensationsmittel: Nur beim Kondensieren mit Furfurol können als Katalysator einige Tropfen konz. HCl die Reaktion äußerst stark beschleunigen; man darf dann aber nicht länger als 5 Minuten erwärmen.

Erwärmung: 1 Stunde.

Umkristallisationsmittel: Alkohol oder Eisessig.

Analysen:

n=0 (mit Furfurol)	$C_{13} H_8 O_2 S$	Ber.: 68,50 % C	3,51 % H
		Gef.: 68,35 % C	3,51 % H
n=3 (mit 7 Furyl-heptatrienal)	$C_{19} H_{14} O_2 S$	Ber.: 74,50 % C	4,58 % H
		Gef.: 74,73 % C	4,47 % H

Kondensationsprodukte mit dem N-Methylchinaldinium-methylsulfat.

Lösungsmittel: Essigsäureanhydrid; beim 9-Furylnonatetraenal verwendet man am besten ein Gemisch von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Pyridin im Verhältnis 2,5:2,5:3,5.

Kondensationsmittel: Einige Tropfen Pyridin.

Erwärmung: 1—2 Stunden.

Umkristallisationsmittel: Alkohol oder Eisessig.

Analysen:

n=0 (mit Furfurol) $C_{16}H_{14}O_6NCl$ Ber.: 57,25 % C 4,17 % H
Gef.: 57,37 % C 4,21 % H

n = 4 (mit 9-Furyl- nonatetraenal)	$C_{24}H_{22}O_6NCl$	Ber.: 65,60 % C 5,04 % H
		Gef.: 65,63 % C 4,98 % H

Kondensationsprodukte mit dem 2-Methylbenzoxazoljod- äthylat.

Lösungsmittel: Essigsäureanhydrid.

Kondensationsmittel: Einige Tropfen Pyridin.

Erwärmung: 2 Stunden.

Umkristallisationsmittel: Alkohol oder Eisessig.

Analyse:

n=0 (mit Furfurol) C₁₅H₁₄O₆NCl Ber.: 53,02 % C 4,12 % H
Gef.: 53,08 % C 4,11 % H

Kondensationsprodukte von Furfurol mit

1. N-Methyl-methylbenzthiazolmethyilsulfat.

Lösungsmittel: Essigsäureanhydrid.

Kondensationsmittel: Einige Tropfen Pyridin.

Erwärmung: 2 Stunden.

Umkristallisationsmittel: Eisessig.

Analyse:

$C_{14}H_{12}O_5NSCl$	Ber.: 49,20 % C	3,51 % H
	Gef.: 49,14 % C	3,23 % H

2. Methylbenzselenazoljodäthylat.

Lösungsmittel: Essigsäureanhydrid.

Kondensationsmittel: Einige Tropfen Pyridin.

Erwärmung: 1 Stunde.

Umkristallisationsmittel: Alkohol oder Eisessig.

Analyse:

$C_{15}H_{14}O_5NSeCl$	Ber.: 44,70% C	3,48% H
	Gef.: 44,83% C	3,26% H

3. Lepidiniumjodäthylat.

Lösungsmittel: Essigsäureanhydrid.

Kondensationsmittel: Einige Tropfen Pyridin

Erwärmung: 1 Stunde.

Umkristallisationsmittel: Alkohol.

Analyse:

$C_{17}H_{16}O_5NCl$	Ber.: 58,30 % C	4,58 % H
	Gef.: 58,32 % C	4,65 % H

4. Bindon.

Lösungsmittel: Eisessig.

Kondensationsmittel: Einige Tropfen Pyridin.

Erwärmung: 1 Stunde.

Umkristallisationsmittel: Eisessig.

Analyse:

$C_{23}H_{12}O_4$	Ber.: 78,50 % C	3,41 % H
	Gef.: 78,38 % C	3,43 % H

Literaturverzeichnis

1. R. Kuhn und A. Winterstein, *Helv. Chim. Acta* XI (1928), 87.
2. K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula, K. H. Kreuchen, *Z. phys. Ch.* (Abt. B) 29 (1935), 363, 384.
3. R. Kuhn, *Z. ang. Ch.* 50 (1937), 703.
4. R. Wizinger, *J. pr.* (2) 157 (1941), 129 ff.
5. J. Schmitt, *Ann.* 547 (1941), 270.
6. H. Sontag (Diss. Basel, im Druck).
7. P. Schölly (Diss. Basel, im Druck).
8. H. Kölliker (Diss. Basel, im Druck).

Lebenslauf

Am 23. August 1924 wurde ich, Pierre Charles Hegersweiler, protestantischer Konfession, als Sohn des Kaufmanns Fritz Hegersweiler (Prokurist) und seiner Gattin Marthe Hegersweiler, geb. Marguerat, in Basel geboren.

Ich besuchte während 8 Jahren das Realgymnasium in Basel, wo ich im Frühling 1943 die Reifeprüfung ablegte. Im Sommersemester des gleichen Jahres immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und widmete mich dort dem Studium der Chemie, Mineralogie, Physik und physikalischer Chemie. Vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger während der Zeit vom Sommersemester 1947 bis 1949.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 1949.

